


 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ³ : C02F 1/50	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 82/ 03381 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. Oktober 1982 (14.10.82)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH82/00051 (22) Internationales Anmeldedatum: 1. April 1982 (01.04.82) (31) Prioritätsaktenzeichen: 2262/81-8 (32) Prioritätsdatum: 2. April 1981 (02.04.81) (33) Prioritätsland: CH (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MEDICHEM AKTIENGESELLSCHAFT [LI/LI]; FL-9495 Triesen (LI). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GAUTSCHI, Kurt [CH/CH]; Limmatthalstrasse 11, CH-8049 Zürich (CH). SIGRIST, Walter [CH/CH]; Zypressenstrasse 122, CH-8004 Zürich (CH).		(74) Anwalt: ISLER & SCHMID; Walchestrasse 23, CH-8006 Zürich (CH). (81) Bestimmungsstaaten: AT, AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CF (OAPI Patent), CG (OAPI Patent), CH (europäisches Patent), CM (OAPI Patent), DE, DE (europäisches Patent), DK, FI, FR (europäisches Patent), GA (OAPI Patent), GB (europäisches Patent), HU, JP, KP, LU (europäisches Patent), MC, MG, MW, NL (europäisches Patent), NO, RO, SE (europäisches Patent), SN (OAPI Patent), SU, TD (OAPI Patent), TG (OAPI Patent), US. Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: METHOD FOR THE PREPARATION OF MOLDED BODIES FOR ASEPTICIZING WATER AND AQUEOUS SOLUTIONS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FORMKÖRPERN ZUR KEIMFREIHALTUNG VON WASSER UND WÄSSERIGEN LÖSUNGEN

(57) Abstract

Molded bodies are obtained, which release active substances which do not decomposed in the aqueous medium by giving a form to at least one metal compound which is not easily water soluble and preventing the formation of germs at a pressure of at least 8000 kg/cm², by activating the molded body or melting the metal compound on an inert support. The molded bodies are particularly appropriate for asepticing drinkable water and water for air conditioners, aeration apparatuses and other hospital apparatuses.

(57) Zusammenfassung

Formkörper zur Keimfreihaltung von Wasser und wässrigen Lösungen mit protrahierter Wirkstoff-Freigabe, die in der wässrigen Umgebung nicht zerfallen, werden erhalten, indem man mindestens eine in Wasser schwerlösliche, die Keimentwicklung verhindernde Metallverbindung mit oder ohne Trägersubstanz unter einem Druck von mindestens 8000 kg/cm² verformt und den Körper aktiviert oder diese Metallverbindung auf einen inerten Träger aufschmilzt. Die neuen Formkörper eignen sich besonders zur Keimfreihaltung von Trinkwasser und von Wasser für Klimaanlage, Belüftungsgeräte und andere Spitalapparaturen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	KP	Demokratische Volksrepublik Korea
AU	Australien	LI	Liechtenstein
BE	Belgien	LK	Sri Lanka
BR	Brasilien	LU	Luxemburg
CF	Zentrale Afrikanische Republik	MC	Monaco
CG	Kongo	MG	Madagaskar
CH	Schweiz	MW	Malawi
CM	Kamerun	NL	Niederlande
DE	Deutschland, Bundesrepublik	NO	Norwegen
DK	Dänemark	RO	Rumänien
FI	Finnland	SE	Schweden
FR	Frankreich	SN	Senegal
GA	Gabun	SU	Sowjet Union
GB	Vereinigtes Königreich	TD	Tschad
HU	Ungarn	TG	Togo
JP	Japan	US	Vereinigte Staaten von Amerika

- 1 -

Verfahren zur Herstellung von Formkörpern zur Keimfrei- haltung von Wasser und wässerigen Lösungen

Zur Entkeimung von Wasser und wässerigen Lösungen sowie zur Herstellung von Trinkwasser sind viele Methoden bekannt. Die rein physikalische Reinigung von Wasser in Kläranlagen, in welchen das Wasser im allgemeinen durch verschiedene Sandschichten filtriert und eventuell zusätzlich mit Aktivkohle behandelt wird, eignet sich vor allem für die Grosswasserversorgung. Wasser lässt sich jedoch auch durch Ultraviolettbestrahlung, durch Ozonisierung, durch Chlorierung oder auf oligodynamischem Wege so weit reinigen und entkeimen, dass es unbedenklich als Trinkwasser verwendet werden kann.

- 2 -

Das oligodynamische Prinzip beruht im wesentlichen auf der Fähigkeit kleinster Mengen gediegener Metalle und Metallsalze, in wässrigem oder gallertigem Milieu niedere Organismen abzutöten oder an ihrer Fortpflanzung zu hindern.

Auf diesem Prinzip wurden verschiedene Verfahren und Mittel zur Entkeimung von Wasser entwickelt die z.B. für Schwimmbäder, Trinkwasserversorgung in Eisenbahnzügen, Campingplätzen, Schiffen, auf Reisen und dergleichen weit verbreitet sind.

Alle bisher bekannten Methoden ermöglichen die Herstellung eines einwandfreien Trinkwassers und dessen Aufbewahrung während einer beschränkten Zeit zwischen einigen Stunden und einigen Wochen. Die als Notvorrat vom Wasserwerk der Stadt Zürich erhältlichen Trinkwasserkonserven in 1 Liter -Plastikbehältern garantieren sogar einen einwandfreien Zustand des Inhaltes während 6 Monaten bis zu 1 Jahr. Hingegen war eine längere Aufbewahrungsdauer für Trinkwasser bisher nicht bekannt.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, die Aufbewahrung von Wasser und wässrigen Lösungen, insbesondere aber von Trinkwasser über mehrere Jahre zu ermöglichen.

Dieses und andere Ziele lassen sich mit den neuen Formkörpern erreichen, welche die Keimfreiheit nicht wie bisher mit einer in Wasser leichtlöslichen, sondern einer schwerlöslichen Metallver-

bindung mit einer Löslichkeit von höchstens 100 mg/Liter erzielen, die in eine Form gebracht ist, in welche sie in der wässerigen Umgebung nicht zerfällt. Im Gegensatz zu den bekannten oligodynamischen Verfahren, mit denen eine rasche einmalige Entkeimungswirkung erzielt wird, erlaubt die vorliegende Erfindung eine Langzeitwirkung, da die wirksame Konzentration an Metallionen gemäss dem Löslichkeitsprodukt des Salzes sehr rasch erreicht und anschliessend bis zur vollständigen Auflösung der Metallverbindung konstant bleibt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern zur protrahierten Wirkstoff-Freigabe, welche Körper in der wässerigen Umgebung nicht zerfallen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man mindestens eine in Wasser schwerlösliche, die Entwicklung von Keimen verhindernde Metallverbindung mit oder ohne Trägersubstanzen unter einem Druck von mindestens 8000 kg/cm^2 verformt und den Körper aktiviert oder diese Metallverbindung auf einen inerten Träger aufschmilzt.

In der nachstehenden Beschreibung wird hauptsächlich auf die Verwendung von Silberverbindungen verwiesen. Obwohl solche Verbindungen für gewisse Anwendungsgebiete bevorzugt werden, können auch andere schwerlösliche Metallverbindungen, wie Kupfer-, Zinn-, Quecksilberverbindungen verwendet werden.

Die Verwendung einer schwerlöslichen Metallverbindung, z.B. einer schwerlöslichen Silberverbindung, wie Silberchlorid AgCl , Silberbromid AgBr , Silberphosphat Ag_3PO_4 , Silberoxid/Silberhydroxid, Silbercarbonat Ag_2CO_3 , usw., erlaubt somit die Konstanthaltung einer wirksamen Silberionenkonzentration, die zur Keimfreihaltung von reinem Wasser oder bestimmten wässrigen Lösungen notwendig und hinreichend ist. Um in bereits keimbefallenem Wasser oder wässrigen Lösungen rasch und wirksam alle Keime abzutöten, sind z.B. bei Verwendung von Silberchlorid- oder -bromid-Formkörpern, insbesondere Tabletten, diese zu "aktivieren". Dadurch erhält man zu Beginn der Silberbehandlung eine um etwa eine Zehnerpotenz höhere Silberionenkonzentration im Vergleich zum reinen Silberhalogenid. Die "Aktivierung" kann durch Beimengung eines leichter löslichen Silbersalzes, z.B. Silberphosphat, Silbercarbonat oder Silberhydroxid in der Grössenordnung von etwa 1 bis 10 % zum Silberchlorid oder -bromid erfolgen.

Andererseits kann die Aktivierung auch durch thermische oder chemische Behandlung erfolgen, insbesondere in Tablettenform, z.B. durch kurzes, im allgemeinen höchstens 10 Sekunden langes Erhitzen der Oberfläche auf hohe Temperaturen, vorzugsweise auf etwa 1000°C , z.B. mit heissen Gasen, durch Säurebehandlung, usw. Hierbei entsteht an der Oberfläche des Formkörpers mindestens zum Teil eine Silberoxid/Silberhydroxid-Schicht, welche ein grösseres Löslichkeitsprodukt aufweist.

In der vorliegenden Beschreibung ist Silberhydroxid und Silberoxid als identisch zu betrachten, da Silberhydroxid bekanntlich einem Alterungsprozess unterliegt, der unter Wasserabspaltung von Hydroxid zum Oxid führt.

Eine genügend hohe, initiale Silberionenkonzentration ist notwendig, um bereits keimhaltiges Wasser oder wässrige Lösungen wirksam zu behandeln, d.h. zu entkeimen.

In der folgenden Tabelle I sind die Löslichkeitsprodukte und der Silbergehalt einer äquilibrierten wässrigen Lösung in Milligramm/Liter für einige schwerlösliche Silberverbindungen zusammengestellt :

TABELLE I

Verbindung	Formel	Löslichkeitsprodukt	Silbergehalt einer Äquilibrier- ten Lösung in mg/Liter
a) Silberchlorid	AgCl	$1,7 \times 10^{-10}$	1,408
b) Silberbromid	AgBr	$3,3 \times 10^{-13}$	$6,204 \times 10^{-2}$
c) Silbercarbonat	AgCO ₃	$8,2 \times 10^{-12}$	21,8
d) Silberhydroxid	AgOH	2×10^{-8}	15,2
e) Silberphosphat	Ag ₃ PO ₄	$3,4 \times 10^{-14}$	46,4

- 7 -

Während die Verbindungen a) und b), insbesondere die Verbindung a) infolge ihrer Schwerlöslichkeit für die unbedenkliche Langzeitbehandlung von Trinkwasser am besten geeignet sind, sind die Verbindungen c), d) und e) hervorragend zum Dotieren, d.h. Aktivieren von a) oder b) zu empfehlen; als Alleinmittel sind sie jedoch infolge ihrer höheren Löslichkeit für Trinkwasser nicht mehr ungefährlich, wohl aber für verschiedene andere Verwendungen sehr gut geeignet.

Die schwerlösliche Silber- oder andere geeignete Metallverbindung wird in der Praxis am bequemsten in Form einer gegebenenfalls aktivierten Tablette zum Einsatz gebracht. Das Wesen einer solchen Tablette besteht darin, dass Metallionen in gleicher Masse, wie diese mit Mikroorganismen in wässriger Lösung eine feste Bindung eingehen, gemäss dem Löslichkeitsprodukt aus der Tablette wieder in Lösung gehen. Dies gewährt bei geschlossenen Behältnissen eine zeitlich praktisch unbegrenzte Haltbarkeit (d.h. Keimfreiheit) von Wasser oder wässrigen Lösungen auch bei wiederholter Rekontamination.

Solcherart, z.B. mit Silberchlorid behandeltes Trinkwasser ist, von der Silberionenkonzentration aus beurteilt, gesundheitlich bedenkenlos. In geschmacklicher Hinsicht ist es noch nach mehreren Jahren unverändert. Ferner ist keinerlei Verfärbung des Wassers festzustellen und seine bakteriologische Zusammensetzung ist einwandfrei.

Die Formkörper, z.B. Tabletten, können z.B. hergestellt werden, indem die gewünschte Menge einer oder mehrerer schwerlöslicher Silberverbindungen mit einem Druck von mindestens 8000 kg/cm^2 bis zu 5 15 t/cm^2 zu Körpern von gewünschter Form und Grösse gepresst werden, z.B. zu Tabletten, Würfeln, Perlen, Stäbchen und dergleichen. Bei Verwendung von Silberchlorid oder Silberbromid ist im allgemeinen die oben erwähnte "Aktivierung" notwendig.

10

Bei alleiniger Anwendung von Silbercarbonat, Silberoxid/Silberhydroxid, Silberphosphat werden die Tabletten mit Vorteil in eine ionendurchlässige Kunststoffmembran, z.B. "Metricel VF-6" der Firma Gelman, 15 Porengrösse $0,45 \mu$, eingeschweisst, da sie bei starker mechanischer Beanspruchung (z.B. Ultraschall) oder in der Wärme im Wasser zerfallen können.

Silberchlorid und Silberbromid bzw. andere geeignete Metallverbindungen können auch auf einen inerten Träger, z.B. Silber-, Gold- oder Platindraht, 20 Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, aufgeschmolzen werden und in dieser Form zur Anwendung gelangen.

25 Die erfindungsgemässen Formkörper eignen sich vor allem

(1) zur Trinkwasserkonservierung (Zivilschutz, Kriegsvorsorge, Militär, in tropischen Ländern, Säuglingsernährung), 30

(2) zur Keimfreihaltung von Trinkwasser für Nutztiere,

(3) in Klimaanlage zur Keimfreihaltung des zugeführten Wassers,

(4) in Spitälern (Atemluftbefeuchter und andere Wasser verwendende medizinische Geräte, Kochsalzlösungen, usw.), und

(5) überall dort, wo die Keimfreihaltung von Wasser oder von bestimmten wässrigen Lösungen gewährleistet sein muss.

10 Es empfiehlt sich, das mit dem erfindungsgemässen Formkörper behandelte Wasser in Behältern aus Kunststoff, Keramik, Glas oder edleren Metallen als Silber bzw. in mit derartigen Stoffen ausgeklei-

15 deten Behältern aufzubewahren, um die oligodynamische Wirkung der Silberionen nicht durch eine Reaktion mit unedleren Metallen zu stören.

Die in Wasser minimal erforderliche Konzentration an Silberionen, welche üblicherweise zu dessen

20 Keimfreihaltung notwendig und hinreichend ist, beträgt 0,1 bis 1,0 mg/Liter.

Zur raschen und wirksamen Entkeimung hingegen, insbesondere bei zu erwartender massiver Rekontamination, sind jedoch initiale Silberionenkonzentrationen

25 von bis etwa 5 mg/Liter angezeigt. Im allgemeinen werden die Silberverbindungen in solcher Menge eingesetzt, dass die Wirkstoffkonzentration höchstens 10 mg/Liter beträgt.

30

Im allgemeinen geträgt die Dosierung 200 mg schwerlösliche Silberverbindung für 10 bis 60 Liter

Wasser, je nach der gewünschten Dauer der Sterilhaltung.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele und unter Bezugnahme auf die beiliegende Zeichnung näher erläutert, in welcher

Fig. 1 ein Magnesiumoxidstäbchen, das am einen Ende mit aufgeschmolzenem Silberchlorid überzogen ist, und

Fig. 2 die Wirksamkeit einer aktivierten Silberchloridtablette gegen verschiedene Mikroorganismen in Abhängigkeit der Zeit darstellt.

15 Beispiel 1

Gebranntes Magnesiumoxid, wie es zu dünnen Stäbchen gepresst in der qualitativen anorganisch-analytischen Chemie für die Boraxperle Verwendung findet, wird in der Bunsenbrennerflamme zur hellen Rotglut erhitzt und mit dem erhitzten Ende in fein pulverisiertes Silberchlorid getaucht.

Die am Stäbchen hängengebliebene Substanz wird in der Bunsenbrennerflamme vorsichtig geschmolzen, so dass ein kompakter Silberchloridüberzug auf einer Länge von ca. 30 mm entsteht. Es wird soviel Silberchlorid auf das Stäbchen aufgeschmolzen, bis die gesamte gewünschte Menge (in der Regel ca. 200 mg) auf dem Magnesiumstäbchen haftet. Für den Einsatz werden die Stäbchen, ohne sie mit den Fingern zu berühren (Handfett), an der Substanzgrenze entzweigebrochen und in das entsprechende Behältnis gegeben (Fig. 1).

Eine zusätzliche Aktivierung ist nicht notwendig, da durch den Aufschmelzvorgang genügend Silberoxid entstanden ist.

5 Beispiel 2

Handelsübliches Silberchlorid wurde mit einem Druck von 10'000 kg/cm² bei Zimmertemperatur zu Tabletten von je 200 mg gepresst. Nach der Entnahme aus der Presse wurden die Tabletten zur Aktivierung
10 einzeln durch eine Bunsenbrennerflamme gezogen, wobei die Oberfläche leicht anschmolz. Die derart erhaltenen Tabletten wurden in einem geschlossenen Gefäss im Dunkeln aufbewahrt. Die Tabletten dunkeln bei Licht
15 einwirkung nach, ohne indessen irgendwelche Färbung des Wassers zu bewirken.

Die derart erhaltenen Tabletten wurden wie folgt auf ihre Wirksamkeit geprüft :

20 A) Experimentelle Wirksamkeitsprüfung der Silberchloridtablette

Eine Tablette wurde in 100 ml sterilem Aqua dest. in einem Glasgefäss mit Schraubverschlusskappe
25 zugesetzt.

Als Inokulum wurden je 3 Tropfen einer 48-Stündigen Bouillonkultur (Trypticase Soy Broth BBL) der folgenden Referenzstämme bzw. Keime aus einem Routine-Untersuchungsmaterial benutzt :

30

Staphylococcus aureus SG 511
E. coli NCTC 8196

7 x 10¹¹ Keime/ml
1 x 10¹³ Keime/ml

- 12 -

<i>Pseudomonas aeruginosa</i> NCTC.	1×10^{13} Keime/ml
<i>Serratia marcescens</i>	3×10^{13} Keime/ml
<i>Candida albicans</i>	2×10^7 Keime/ml

5 Nach 2, 4 und 8 Stunden wurde die beimpfte Flüssigkeitsmenge durch Schwenken gut durchgemischt und mittels steriler Pipetten wurden Proben entnommen.

10 Die entsprechenden Verdünnungen (1×10^{-1} bis 1×10^{-5}) wurden membranfiltriert (Gelman Membran Filter Metrice1 GN 6 Metrice1, bei einer Filtriergeschwindigkeit von 2 Liter pro Minute). Die Probenentnahmen erfolgten nach Auswertung der Stundenwerte später täglich. Die Membranfilter wurden jeweils auf
15 eine CLED- (Cysteine Lactose Electrolyte Dificient Agar BBL) Platte aufgelegt und 48 Stunden bei 37°C inkubiert. Da sich im Temperaturbereich von 20 bis 37°C keine signifikanter Unterschied bezüglich der
20 oligodynamischen Silberwirkung feststellen liess, wurden die weiteren Prüfungen bei Zimmertemperatur ausgeführt. Die Resultate sind aus der beiliegenden Zeichnung ersichtlich (Fig. 2).

25 B) Praktische Versuche zur Keimfreihaltung von Wasser in Atemluftbefeuchtern

 Unmittelbar nachdem das Befeuchtungssystem durch ein ebensolches steriles ersetzt worden war, wurde mit einer sterilen Spritze 10 ml Wasser aus der
30 Wasserkammer für eine Keimzahlbestimmung entnommen und anschliessend die Silberchloridtablette eingesetzt (= erste Probenentnahme). Aus den Wasserkammern

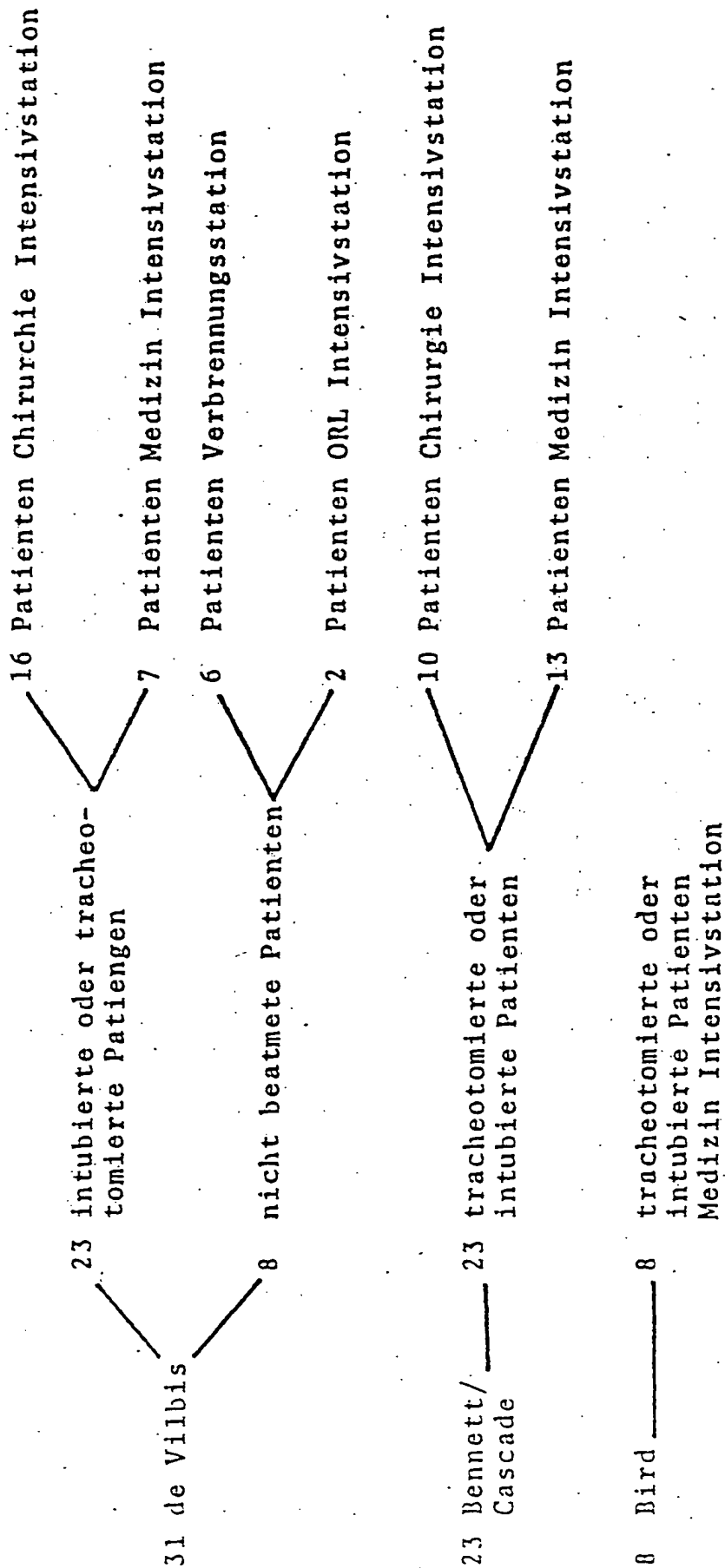
- 13 -

wurde nun täglich Proben (10 ml) entnommen und qualitative und quantitative Keimbestimmungen durchgeführt.

5 Die Untersuchungsdauer lag zwischen 5 und 11 Tagen. Während dieser Zeit wurde weder das Befeuchtungssystem noch die eventuell vorhandenen Atemschläuche ersetzt, die bis anhin beide täglich gewechselt wurden, lediglich der Wasserverlust in der
10 Wasserkammer wurde nach Bedarf mit sterilem Aqua dest. ergänzt.

Die Resultate dieser Untersuchungen sind in den Tabelle II bis IV zusammengestellt.

15

TABELLE II:Getestete Befeuchtungssysteme

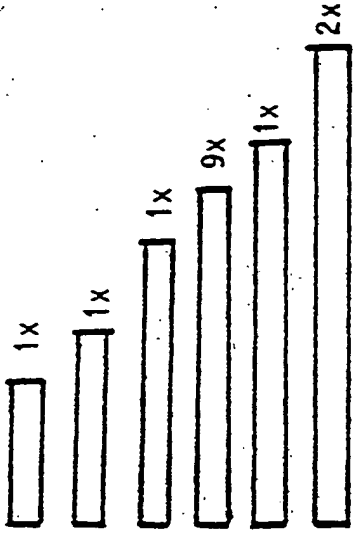
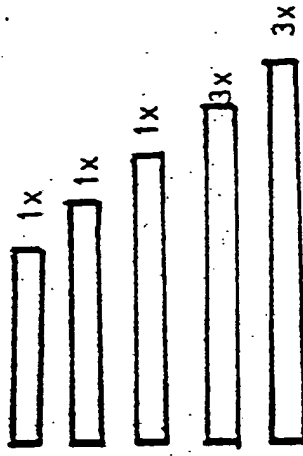
Insgesamt wurden im Untersuchungszeitraum 457 Proben entnommen und mittels qualitativer und quantitativer Keimbestimmung ausgewertet. Die Resultate sind aus den folgenden Tabellen 2 und 3 ersichtlich:

TABELLE III

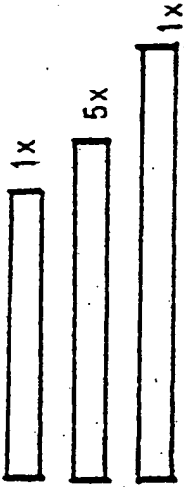
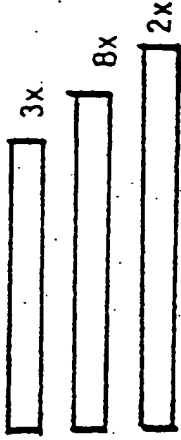
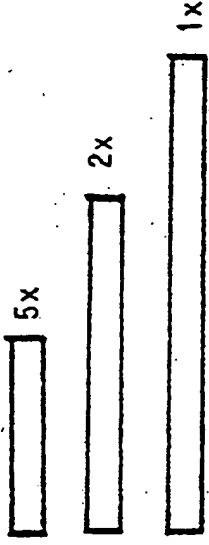
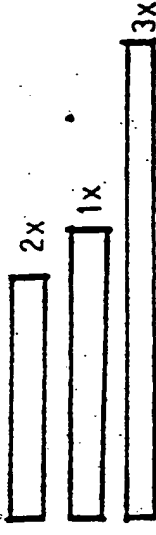
Befeuch- tungs- system	Pati- en- Anzahl	Klinik	Zeitverlauf und Befund												
			Tage 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11												
De Vilbis	2	ORL Inten- siv- sta- tion	<div style="display: flex; align-items: center;"> ↓ <div style="border: 1px solid black; width: 300px; height: 20px;"></div> 2x </div> <ul style="list-style-type: none"> System seit 12 Stunden in Betrieb: 10^4 Kol./ml Pseudomonas aeruginosa Zugabe der Silbertablette ab 2. Tag : <u>kein Wachstum</u> 												
Bennett/ Cascade	1	Chirur- gie Inten- siv- sta- tion	<div style="display: flex; align-items: center;"> ↓ <div style="border: 1px solid black; width: 200px; height: 20px;"></div> 1 x </div> <ul style="list-style-type: none"> System seit 2 Stunden in Betrieb: 60 Kol./ml Pseudomonas aeruginosa Zugabe der Silbertablette ab 2. Tag : <u>kein Wachstum</u> 												
De Vilbis	1	Chirur- gie Inten- siv- sta- tion	<div style="display: flex; align-items: center;"> ↓ <div style="border: 1px solid black; width: 150px; height: 20px;"></div> 1 x </div> <ul style="list-style-type: none"> System seit 8 Stunden in Betrieb: 3×10^3 Kol./ml Citrobacter Zugabe der Silbertablette ab 2. Tag : <u>kein Wachstum</u> 												

- 16 -

TABELLE IV

Defeuchtungs- system	Patienten- anzahl	Klinik	Zeitverlauf (Tage) 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11	Befund
De Vilbiss	15	Chirurgie Intensiv- station		kein Wachstum
Bennett / Cascade	9	Chirurgie Intensiv- station		kein Wachstum

Fortsetzung der Tabelle IV

De Vilbiss	7	Medizin Intensiv- station		kein Wachstum
Bennett / Cascade	13	Medizin Intensiv- station		kein Wachstum
Bird	8	Medizin Intensiv- station		keine Wachstum
De Vilbiss	<u>nicht</u> 6	<u>beatmete</u> Verbrennungs- station	<u>Patienten</u> 	kein Wachstum

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern zur Keimfreihaltung von Wasser und wässrigen Lösungen mit protrahierter Wirkstoff-Freigabe, welche Körper in der wässrigen Umgebung nicht zerfallen,
5 dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine in Wasser schwerlösliche, die Entwicklung von Keimen verhindernde Metallverbindung mit oder ohne Träger-
substanzen unter einem Druck von mindestens 8000 kg/
cm² verformt und den Körper aktiviert oder diese Me-
10 tallverbindung auf einen inerten Träger aufschmilzt.
2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivierung durch thermische
oder chemische Behandlung oder durch Dotieren mit
15 einer leichter löslichen Metallverbindung erfolgt.
3. Verfahren nach Patentanspruch 1 oder 2, da-
durch gekennzeichnet, dass der Formkörper mit einem
nur für den gelösten Wirkstoff durchlässigen Schutz-
20 umschlag versehen wird.
4. Verfahren nach einem der Patentansprüche
1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der zu verfor-
menden Masse weitere Hilfsstoffe zugesetzt werden.

- 19 -

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Patentansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Formmasse zu Tabletten verarbeitet wird.

5 6. Formkörper, z.B. Tabletten, mit protra-
hierter Wirkstoff-Freigabe in Wasser oder wässerigen
Lösungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus
mindestens einer in Wasser bzw. in wässerigen Lö-
sungen, die Entwicklung von Keimen verhindernden
10 Metallverbindung besteht, oder solche enthält.

7. Formkörper nach Patentanspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie aktiviert sind.

15 8. Verwendung von Formkörpern nach Patentan-
spruch 6, zur Keimfreihaltung von Wasser oder wässe-
rigen Lösungen, dadurch gekennzeichnet, dass man die
Formkörper in solcher Menge einsetzt, dass die Wirk-
stoffkonzentration höchstens 10 mg/Liter beträgt.

20 9. Verwendung nach Patentanspruch 8 zur Keim-
freihaltung von Wasser oder wässerigen Lösungen in
Belüftungs- und Befeuchtungsanlagen, insbesondere
in Spitälern.

25

1/1

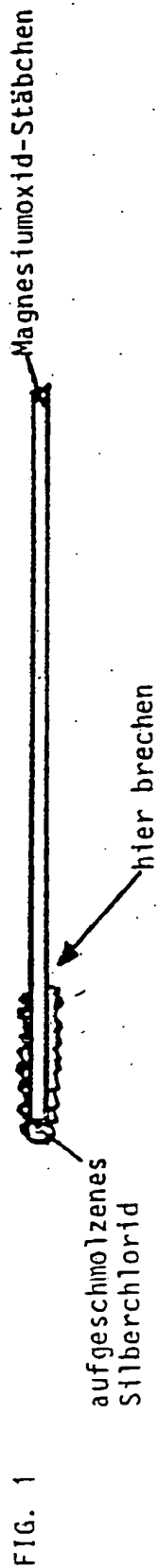
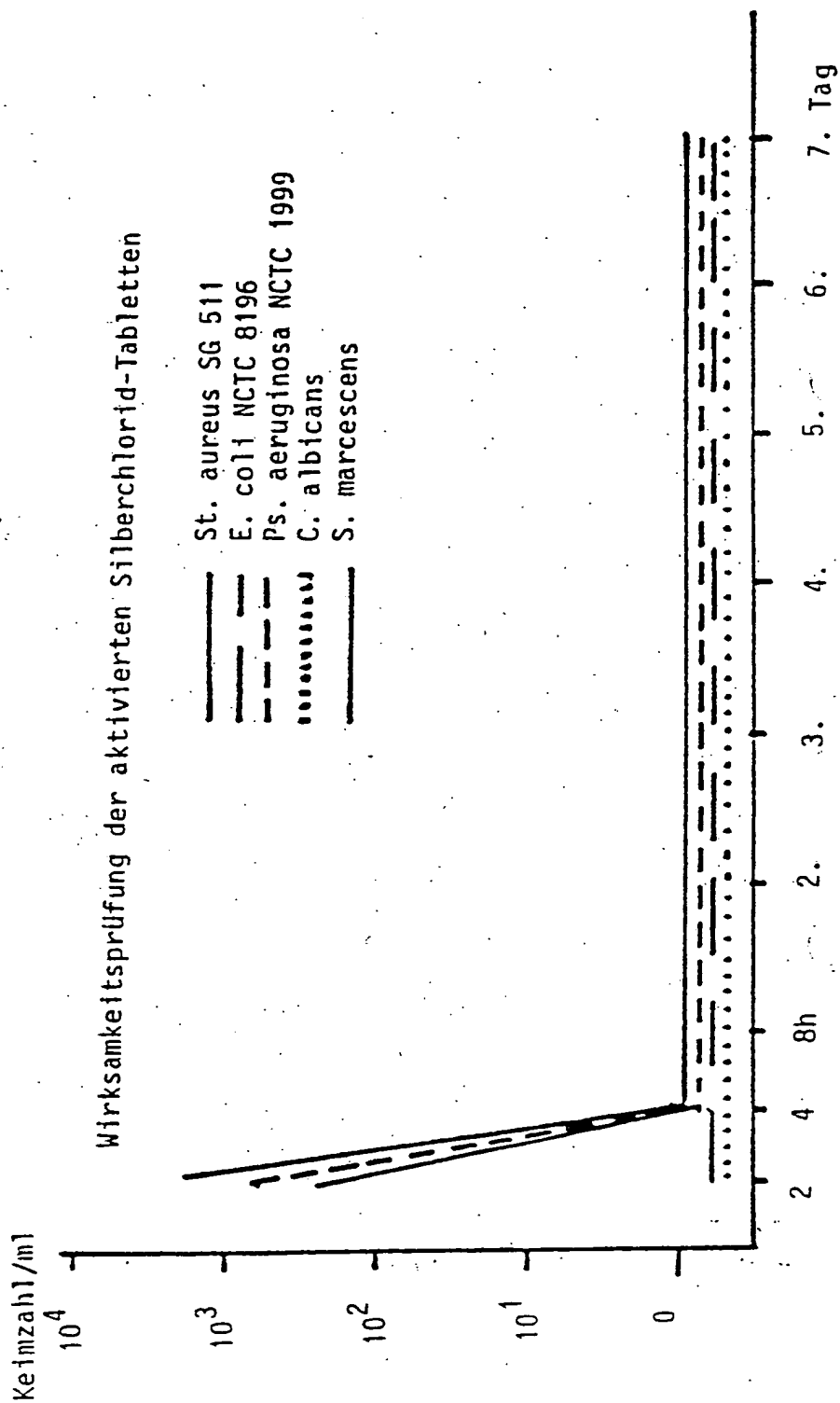


FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/CH 82/00051

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ³ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC <div style="margin-top: 10px;">Int.Cl.³ : C 02 F 1/50</div>																				
II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">Minimum Documentation Searched ⁴</div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <th style="width: 25%;">Classification System</th> <th style="width: 75%;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="height: 40px; vertical-align: top;">Int.Cl.³</td> <td style="vertical-align: top;">C 02 F</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵</div>			Classification System	Classification Symbols	Int.Cl. ³	C 02 F														
Classification System	Classification Symbols																			
Int.Cl. ³	C 02 F																			
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category *</th> <th style="width: 70%;">Citation of Document, ¹⁵ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷</th> <th style="width: 20%;">Relevant to Claim No. ¹⁸</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">X</td> <td>FR, A, 2171310 (MATSUSHITA et al.) 21 September 1973, see the whole document</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1-2,5-8</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td>DE, A, 2530487 (ERF. FRESENIUS), 27 January 1977, see pages 7-10</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1,4-6</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td>CH, A, 290594 (LA FONTE ELECTRIQUE), 1st August 1953, see the whole document</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td>FR, A, 2272046 (LAPORTE), 19 December 1975</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td>US, A, 4145291 (O.M. CONSOLE et al.), 20 March 1979</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of Document, ¹⁵ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸	X	FR, A, 2171310 (MATSUSHITA et al.) 21 September 1973, see the whole document	1-2,5-8	A	DE, A, 2530487 (ERF. FRESENIUS), 27 January 1977, see pages 7-10	1,4-6	A	CH, A, 290594 (LA FONTE ELECTRIQUE), 1st August 1953, see the whole document	1	A	FR, A, 2272046 (LAPORTE), 19 December 1975		A	US, A, 4145291 (O.M. CONSOLE et al.), 20 March 1979	
Category *	Citation of Document, ¹⁵ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸																		
X	FR, A, 2171310 (MATSUSHITA et al.) 21 September 1973, see the whole document	1-2,5-8																		
A	DE, A, 2530487 (ERF. FRESENIUS), 27 January 1977, see pages 7-10	1,4-6																		
A	CH, A, 290594 (LA FONTE ELECTRIQUE), 1st August 1953, see the whole document	1																		
A	FR, A, 2272046 (LAPORTE), 19 December 1975																			
A	US, A, 4145291 (O.M. CONSOLE et al.), 20 March 1979																			
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>[*] Special categories of cited documents: ¹⁴</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>																				
IV. CERTIFICATION <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of the Actual Completion of the International Search ¹ <div style="margin-top: 10px;">16 June 1982 (16.06.82)</div> </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> Date of Mailing of this International Search Report ¹ <div style="margin-top: 10px;">2 July 1982 (02.07.82)</div> </td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;"> International Searching Authority ¹ </td> <td style="padding: 5px;"> Signature of Authorized Officer ¹⁰ </td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search ¹ <div style="margin-top: 10px;">16 June 1982 (16.06.82)</div>	Date of Mailing of this International Search Report ¹ <div style="margin-top: 10px;">2 July 1982 (02.07.82)</div>	International Searching Authority ¹	Signature of Authorized Officer ¹⁰														
Date of the Actual Completion of the International Search ¹ <div style="margin-top: 10px;">16 June 1982 (16.06.82)</div>	Date of Mailing of this International Search Report ¹ <div style="margin-top: 10px;">2 July 1982 (02.07.82)</div>																			
International Searching Authority ¹	Signature of Authorized Officer ¹⁰																			

INTERNATIONALER RESEARCH-BERICHT

Internationales Patenzeichensystem PCT/CH 82/00051

I. KLASSEFIZKATION DES ANMELDUNGS-GEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ¹ Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC <div style="font-size: 1.2em; margin-top: 5px;">Int.Kl.³: C 02 F 1/50</div>																				
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE <div style="text-align: center; margin-top: 5px;">Recherchierter Mindestprüfstoff²</div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <td style="width: 30%; padding: 5px;">Klassifikationssystem</td> <td style="padding: 5px;">Klassifikationssymbole</td> </tr> <tr> <td style="padding: 10px; vertical-align: top;">Int.Kl.³</td> <td style="padding: 10px; vertical-align: top;">C 02 F</td> </tr> </table> <div style="margin-top: 5px; font-size: 0.8em;">Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen²</div>			Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	Int.Kl. ³	C 02 F														
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole																			
Int.Kl. ³	C 02 F																			
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN³ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Art⁴</th> <th style="width: 70%; padding: 5px;">Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der Maßgeblichen Teile⁵</th> <th style="width: 20%; padding: 5px;">Betr. Anspruch Nr.⁶</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;">FR, A, 2171310 (MATSUSHITA et al.), 21. September 1973, siehe das ganze Dokument ---</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-2,5</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">DE, A, 2530487 (ERF. FRESENIUS), 27. Januar 1977, siehe Seiten 7-10 ---</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1,4-6</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">CH, A, 290594 (LA FONTE ELECTRIQUE), 01. August 1953, siehe das ganze Dokument ---</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">FR, A, 2272046 (LAPORTE), 19. Dezember 1975, ---</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">US, A, 4145291 (O.M. CONSOLE et al.), 20. März 1979 -----</td> <td></td> </tr> </table>			Art ⁴	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der Maßgeblichen Teile ⁵	Betr. Anspruch Nr. ⁶	X	FR, A, 2171310 (MATSUSHITA et al.), 21. September 1973, siehe das ganze Dokument ---	1-2,5	A	DE, A, 2530487 (ERF. FRESENIUS), 27. Januar 1977, siehe Seiten 7-10 ---	1,4-6	A	CH, A, 290594 (LA FONTE ELECTRIQUE), 01. August 1953, siehe das ganze Dokument ---	1	A	FR, A, 2272046 (LAPORTE), 19. Dezember 1975, ---		A	US, A, 4145291 (O.M. CONSOLE et al.), 20. März 1979 -----	
Art ⁴	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der Maßgeblichen Teile ⁵	Betr. Anspruch Nr. ⁶																		
X	FR, A, 2171310 (MATSUSHITA et al.), 21. September 1973, siehe das ganze Dokument ---	1-2,5																		
A	DE, A, 2530487 (ERF. FRESENIUS), 27. Januar 1977, siehe Seiten 7-10 ---	1,4-6																		
A	CH, A, 290594 (LA FONTE ELECTRIQUE), 01. August 1953, siehe das ganze Dokument ---	1																		
A	FR, A, 2272046 (LAPORTE), 19. Dezember 1975, ---																			
A	US, A, 4145291 (O.M. CONSOLE et al.), 20. März 1979 -----																			
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen^{1a}:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie aus-gefunnt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 50%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>																				
IV. BESCHEINIGUNG <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;">Datum des Abschlusses der internationalen Recherche⁷</td> <td style="width: 50%; padding: 5px;">Absenddatum des internationalen Recherchenberichts⁸</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 10px;">16. Juni 1982</td> <td style="text-align: center; padding: 10px;">02. Juli 1982</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Internationale Recherchebehörde⁹</td> <td style="padding: 5px;">Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten¹⁰</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 10px;">Europäisches Patentamt</td> <td style="text-align: center; padding: 10px;">G.L.M. KRUYDENBERG </td> </tr> </table>			Datum des Abschlusses der internationalen Recherche ⁷	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts ⁸	16. Juni 1982	02. Juli 1982	Internationale Recherchebehörde ⁹	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten ¹⁰	Europäisches Patentamt	G.L.M. KRUYDENBERG										
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche ⁷	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts ⁸																			
16. Juni 1982	02. Juli 1982																			
Internationale Recherchebehörde ⁹	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten ¹⁰																			
Europäisches Patentamt	G.L.M. KRUYDENBERG																			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.